

Редокс-свойства метиленового голубого как перспективного фотометрического реагента для определения галогенных окислителей

Е.В. Наянова, Е.В. Елипашева, Г.М. Сергеев*, В.П. Сергеева

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Химический факультет, Российская Федерация, 603950, ГСП-20, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23

**Адрес для переписки: Сергеев Геннадий Михайлович, E-mail: GenMich@rambler.ru*

Поступила в редакцию 5 марта 2015 г., после исправления - 30 апреля 2015 г.

Постановка задачи исследования заключалась в изучении взаимодействий в окислительно-восстановительных системах, содержащих различные кислотно-основные формы тиазинового красителя метиленового голубого, используемого в качестве фотометрического реагента (восстановителя), и определяемых оксогоалогенов, выступающих в роли окислителей. В работе обоснованы условия повышения чувствительности и избирательности фотометрического редокс-определения с метиленовым голубым токсичных оксогоалогенов: гипохлорит-, хлорит-, хлорат-, перхлорат-, бромат-, иодат- и периодат-ионов в водных растворах. Большое внимание уделено чистоте применяемого реактива, который был освобожден от метилированных тиазинов. В связи с достаточной легкостью окисления метиленового голубого кислородом воздуха и действием света создавали условия, при которых сохранялось стабильным во времени соотношение его окисленных и восстановленных форм. Представлены спектры поглощения растворов метиленового голубого при различной кислотности среды, установлены аналитические длины волн и рассчитаны величины молярных коэффициентов светопоглощения доминирующих в определенном диапазоне pH катионов и аниона фотометрического реагента. Вычислены формальные электродные потенциалы метиленового голубого. Приведен алгоритм хода анализа водных растворов, содержащих смесь оксогоалогенов. Определено допустимое соотношение по массе оксоанионов, сопутствующих определяемому. Пределы обнаружения аналитов (3s-критерий) составляют, мг/л: $3 \cdot 10^{-2}$ (ClO^- и ClO_2^-); $5 \cdot 10^{-2}$ (ClO_3^-); $3 \cdot 10^{-1}$ (ClO_4^-); $4 \cdot 10^{-4}$ (BrO_3^-); $2 \cdot 10^{-4}$ (IO_3^-) и $5 \cdot 10^{-4}$ (IO_4^-). Относительная погрешность определения варьируется в пределах от 5 до 15 % в зависимости от числа аналитов, присутствующих в пробе.

Ключевые слова: метиленовый голубой, редокс-свойства, фотометрический реагент, галогенные окислители.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2015, vol. 19, no. 2, pp. 154-160

DOI: 10.15826/analitika. 2015.19.2.005

Redox properties of methylene blue as a promising photometric reagent for determination of halogen oxidants

E.V. Nayanova, E.V. Elipasheva, G.M. Sergeev*, V.P. Sergeeva

Department of Chemistry, Lobachevsky State University, pr. Gagarin, 23, Nizhny Novgorod, 603950, Russian Federation

**Corresponding author: Gennadii M. Sergeev, E-mail: GenMich@rambler.ru*

Submitted 5 March 2015, received in revised form 30 April 2015

Purpose of the research was to study the interactions of redox systems containing various acid-base forms of the thiazine dye methylene blue used as a photometric reagent (reducing agent), and defined oxohalogen as oxidants. Conditions of the sensitivity and selectivity increasing for photometric redox determination toxic oxohalogen: hypochlorite, chlorite, chlorate, perchlorate, bromate, iodate and periodate-ions in water solution were founded. Much attention was paid to the purity of the reagent, which was released from the methylated thiazines. Methylene blue is easily oxidized by atmospheric oxygen and light. Therefore the conditions under which remained stable over time the ratio of its oxidized and reduced forms were created. Absorption spectrums of methylene blue in various acidity were shown, analytical wavelengths were established and value of the molar absorption coefficients of photometric reagent in different pH range and formal electrode

potentials of methylene blue were calculated. Sequence of analytical procedures for separate oxohalogen determination in the combined present in solution was shown. Marginal mass ratios for oxoanions determination were determined. Detection limits were (mg/L): $3 \cdot 10^{-2}$ (ClO^- , ClO_2^-); $5 \cdot 10^{-2}$ (ClO_3^-); $3 \cdot 10^{-1}$ (ClO_4^-) и $4 \cdot 10^{-4}$ (BrO_3^-); $2 \cdot 10^{-4}$ (IO_3^-) и $5 \cdot 10^{-4}$ (IO_4^-). Relative analysis error was 5-15% (according to a number of determination ions in the solution).

Keywords: methylene blue, redox properties, photometric reagent, halogen oxidants.

Введение

Исследование реакционной способности фотометрического редокс-индикатора метиленового голубого по отношению к экологически проблемным оксосоединениям галогенов является важной теоретической и прикладной задачей. Для её решения необходимо изучение взаимодействий в окислительно-восстановленных системах, отличающихся кислотностью среды и содержащих различные формы метиленового голубого и оксогоалогенов.

Целью настоящей работы являлось нахождение оптимальных условий повышения чувствительности и избирательности фотометрического редокс-определения с метиленовым голубым токсичных оксоформ хлора, брома и иода.

Введение в проблему и постановка задачи

Молекулярный абсорбционный анализ многокомпонентных смесей, содержащих кислотообразующие формы токсичных или биогенных элементов, желательно унифицировать по отношению к фотометрическому реагенту широкого спектра действия. В этой связи оправдана мотивация поиска органического реагента, характеризующегося достаточно большим «набором» кислотно-основных и редокс-функций, формирующих отклик реакционной системы на воздействие определяемого компонента.

Метиленовый голубой (**МГ**), относящийся к группе тиазиновых красителей, при взаимодействии с галогенными окислителями способен к деструктивному окислению с образованием неокрашенных продуктов [1], что позволяет увеличить чувствительность фотометрического анализа [2]. В анали-

тической практике МГ применяется для определения хлоратов, перхлоратов, роданидов, оксалатов, сульфидной серы, иодидов, сурьмы (III), катионов ртути, олова, титана и др. [1-4]. Рекомендуемые в литературе фотометрические методики с использованием МГ характеризуются невысокой избирательностью и чувствительностью, поскольку основаны на косвенном определении окислителей или восстановителей, чаще всего посредством «вспомогательной» редокс-реакции в системе иодид-иод с относительно небольшим значением электродного потенциала ($E^\circ = 0.54 \text{ В}$) [5].

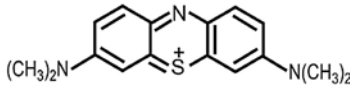
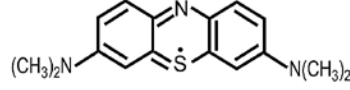
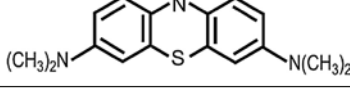
Кислотно-основные реакции, редокс-свойства и абсорбционные характеристики метиленового голубого

Формы нахождения и редокс-свойства МГ [6] представлены в табл. 1. На рис. 1 приведена схема протолитических и окислительно-восстановительных реакций [7]. Установлены [8] закономерности процессов разрушения МГ в водных растворах при действии озона и образование продуктов окислительной деструкции: SO_4^{2-} , NO_3^- -ионов, диметиланилина, бензола и бензолсульфокислоты (рис. 2).

Следует отметить, что, несмотря на большое число исследований, описание физико-химического состояния МГ в растворах различной кислотности остается противоречивым. В большинстве работ недостаточное внимание уделялось чистоте применяемого редокс-индикатора и сохранению стабильным во времени соотношения его окисленных и восстановленных форм. Вероятно, по этой причине спектроскопические характеристики метиленового голубого (величины $\lambda_{\text{макс}}$ и ϵ) отличаются.

Таблица 1

Формы нахождения и редокс-свойства метиленового голубого (МГ) [6]

Форма МГ (сокращенное обозначение)	Структурная формула (непротонированные частицы)	Значение рК	Электродный потенциал, В (редокс-пара)	Максимум полосы поглощения, нм
Окисленная форма (МГ ⁺)		0	0.54	660 614 292
«Полувосстановленная» форма; радикал (МГ [•])		-3 2 9	-0.23 (МГ ⁺ /МГ [•])	420
Восстановленная лейко-форма (ЛМГ ⁻)		4.5 5.8 1.7	0.532 (рН = 0); 0.011 (рН = 7) (МГ ⁺ /ЛМГ ⁻)	256

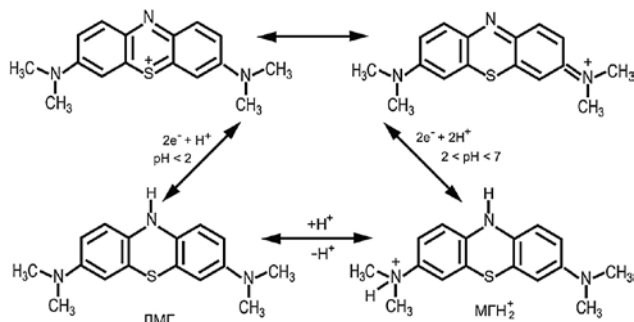


Рис. 1. Редокс-реакции в растворах окисленной и восстановленной форм метиленового голубого (МГ) [7]

В связи с многообразием реакционноспособных форм МГ, изменение содержания которых формирует аналитический сигнал в фотометрии, необходим системный подход для выбора оптимальных условий проведения фотометрического анализа и его подтверждение экспериментальным материалом.

Исследование взаимодействия метиленового голубого с оксоформами галогенов в различной степени окисления

Доступный реактив метиленовый голубой квалификации «ч.д.а.», согласно сертификату качества, содержал не менее 80 % мас. основного вещества; соотношение количеств окисленной и восстановленной форм редокс-индикатора не приводится. Перед использованием метиленовый голубой был освобожден от метилированных тиацинов экстракцией последних из щелочных сред (0.1 М NaOH) дихлорэтаном (фотометрический контроль при 645 и 503 нм), а затем дважды перекристаллизован из водно-этанольных растворов (объемное отношение компонентов 1 : 1) и высушен на воздухе.

Содержание основного вещества (не менее 95 % мас.), а также восстановленной (70 ± 5 % мас.) и окисленной (30 ± 5 % мас.) форм индикатора определяли титриметрически [3] и фотометрически [2]. Спектры поглощения растворов реагента регистрировали на спектрофотометре «UVmini-1240» фирмы «Shimadzu» в кварцевой кювете 1 см, используя в качестве раствора сравнения контрольную пробу, не содержащую МГ и/или оксогалогены.

Зависимости оптической плотности растворов МГ при различных длинах волн и кислотности среды от времени восстановления МГ амальгамой цинка впервые позволили установить «аналитические маркеры» окисленной и восстановленной форм красителя, взаимодействующих с оксогалогенами. На основании сравнительной оценки полученных спектров поглощения в различных условиях эксперимента показано, что «маркерами» окисленной окрашенной формы метиленового го-

1 М раствор H_2SO_4 (HCl); λ 670 нм

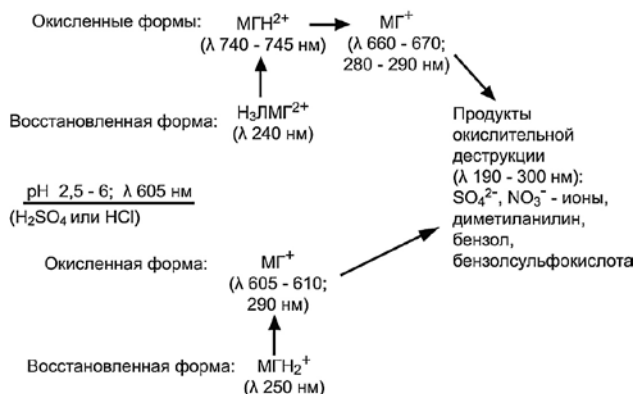


Рис. 2. Окислительная деструкция метиленового голубого оксо соединениями галогенов [8]

лубого являются: в области $\text{pH} = 2-6$ катионы МГ^+ (660-670 нм) и при концентрации ионов водорода 1-4 М: МГH_2^+ (740-750 нм). Для восстановленной бесцветной лейкоформы при указанной кислотности растворов – соответственно МГH_2^+ (250 нм) и $\text{Н}_3\text{ЛМГ}^{2+}$ (240 нм).

На рис. 3 представлены спектры поглощения $5 \cdot 10^{-5}$ М растворов метиленового голубого при различной кислотности среды. Формы нахождения и полосы поглощения растворов МГ с указанием рекомендуемых нами аналитических длин волн и рассчитанных для оптимальных условий эксперимента величин молярных коэффициентов светопоглощения приведены в табл. 2.

Полученные спектроскопические характеристики метиленового голубого позволили идентифицировать его окисленные и восстановленные формы [9, 10] в принятых нами условиях эксперимента и рассчитать формальные электродные потенциалы МГ при заданной кислотности среды (табл. 3). Приведенные в табл. 3 значения электродных потенциалов влияют на реакционную способность МГ как восстановителя по отношению к оксогалогенам (окислителям). В свою очередь, кислотность сре-

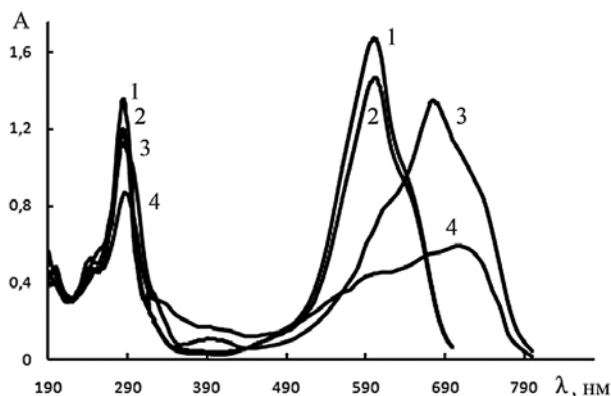


Рис. 3. Спектры поглощения $5 \cdot 10^{-5}$ М растворов метиленового голубого (МГ) при различной кислотности среды: 1 – $\text{pH} = 2.5$ (H_2SO_4); 2 – $\text{pH} = 5.5$ (HCl); 3 – 1 М раствор HCl; 4 – 2 М раствор H_2SO_4 . Спектрофотометр «UVmini-1240» (Shimadzu); $l = 0.3$ см; раствор сравнения – контрольная проба, не содержащая МГ

Таблица 2

Формы нахождения метиленового голубого (МГ) и отнесение полосы поглощения его растворов [9, 10]

Обозначение формы МГ (область pH доминирования)		Структурные формулы	Полосы* погло- щения λ , нм	ε^{**} , моль ⁻¹ ·см ⁻¹ ·л
Окисленные формы	МГ ⁺ (pH ≥ 0 ; $C_{\text{МГ}} < 1 \cdot 10^{-5}$ М)		660 – 670 290	$(9.1 \pm 0.8) \cdot 10^4$ $(2.7 \pm 0.2) \cdot 10^4$
	(МГ ⁺) ₂ (pH = 2 – 6; $C_{\text{МГ}} > 1 \cdot 10^{-5}$ М)		605 – 610	$(1.0 \pm 0.2) \cdot 10^5$
	МГН ²⁺ (pH ≤ 1)		740 – 745	$(6.9 \pm 0.6) \cdot 10^4$
Восстановленные формы	Н ₃ ЛМГ ²⁺ (pH ≤ 0)		240 – 245	$(1.1 \pm 0.1) \cdot 10^4$
	МГН ₂ ⁺ (pH = 0 – 6)		250	$(1.1 \pm 0.2) \cdot 10^4$
	ЛМГ ⁻ (pH ≥ 7)		256	$(9.2 \pm 0.9) \cdot 10^4$

Примечания: * – подчеркнуты аналитические длины волн; ** – рассчитано нами.

Таблица 3

Формы нахождения и электродные потенциалы метиленового голубого (МГ) в водных растворах различной кислотности

Формы МГ (окисленная/вос- становленная)	Значения pH	Электродный потенциал*, В
МГ ⁺ /Н ₃ ЛМГ ²⁺ (МГН ²⁺ /Н ₃ ЛМГ ²⁺)	0	0.54
МГ ⁺ /МГН ₂ ⁺	2 – 3	0.4 – 0.3
МГ ⁺ /МГН ₂ ⁺	5 – 6	0.1 – 0.05

Примечание: * – рассчитано нами.

ды предопределяет форму нахождения окислителя (молекулярная или депротонированная).

Характеристики полос поглощения растворов МГ различной кислотности (табл. 2) соответствовали литературным данным работ [9, 10], в которых чистоту метиленового голубого контролировали должным образом. Исходные $2.5 \cdot 10^{-4}$ М растворы МГ хранили в условиях, исключающих воздействие света, при температуре 5–10 °С не более трех дней

с момента приготовления. Оптимальная концентрация МГ в реакционных системах составляла $5 \cdot 10^{-5}$ М и оставалась постоянной.

Эксперимент проводили в различных по кислотности средах: 1 и 2 М Н₂SO₄, 1М НСl, а также при pH = 2.5; 5.0 и 6.0 (НСl или Н₂SO₄). Величину pH контролировали с помощью pH-метр-милливольтметра «pH-121» со стеклянным и хлоридсеребряным электродами. Растворы, содержащие кислотообразующие формы хлора, брома и иода, готовили на бидистиллированной воде, используя NaClO («ч.д.а.»), NaClO₂ («х.ч.»), KClO₃ («ч.д.а.»), NaClO₄ («х.ч.»), KBrO₃ («ос.ч.»), KIO₃ («ос.ч.»), KIO₄ («х.ч.»). Концентрацию первичных стандартных растворов аналитов уточняли по известным методикам [3]; разбавление растворов осуществляли непосредственно перед проведением эксперимента.

Реакционную способность каждого из оксосоединений хлора, брома и иода по отношению к метиленовому голубому оценивали, используя в расчетах относительное количество (α) вступившего в реакцию индикатора. Параметр α вычисляли по формуле [11]: $\alpha = \Delta A / A_0$, где $\Delta A = A_0 - A_{\text{исс}}$, разность оптических плотностей контрольной пробы, не содержащей окислителя, и исследуемого раствора.

Таблица 4

Этапы выполнения определений и способы расчета содержания оксоформ хлора, брома и иода

Этап	Приемы повышения избирательности	Аналит (условия определения)	Способ расчета содержания*
1	Слабокислая среда	Хлорит (pH = 5- 6; HCl; 600 нм)	$\alpha = (1.0 \pm 0.1) \cdot 10^{-1} \cdot C$
2	Использование свойства аддитивности оптической плотности	Хлорит и гипохлорит (1 М H ₂ SO ₄ ; 670 нм)	$\sum \alpha = \alpha_{\text{ClO}_2^-} + \alpha_{\text{ClO}^-}$
3	Сильнокислая среда	Гипохлорит (1 М H ₂ SO ₄ ; 670 нм)	$\alpha_{\text{ClO}^-} = \sum \alpha - \alpha_{\text{ClO}_2^-}$ $\alpha = (8.3 \pm 0.5) \cdot 10^{-2} \cdot C$
4	Использование свойства аддитивности оптической плотности	Хлорат (1 М HCl; 670 нм)	$\alpha_{\text{ClO}_3^-} = \sum \alpha - \alpha_{\text{ClO}_2^-} - \alpha_{\text{ClO}^-}$ $\alpha_{\text{ClO}_3^-} = (1.02 \pm 0.02) \cdot 10^{-1} \cdot C$
5	Образование ионного ассоциата с катионом МГ	Перхлорат (pH = 2.5; H ₂ SO ₄ ; 600 нм)	$\beta_{\text{ClO}_4^-} = (1.00 \pm 0.05) \cdot 10^{-1} \cdot C$
6	Способ добавок	Бромат (pH = 2.5; H ₂ SO ₄ ; 600 нм)	$\alpha_{\text{BrO}_3^-} = (3.7 \pm 0.3) \cdot 10^{-2} \cdot C$
7	Кинетические особенности редокс-реакций	Иодат (1 М H ₂ SO ₄ ; 670 нм)	$\alpha_{\text{IO}_3^-} = (3.1 \pm 0.2) \cdot 10^{-2} \cdot C$
8		Периодат (1 М H ₂ SO ₄ ; 670 нм)	$\alpha_{\text{IO}_4^-} = (3.2 \pm 0.2) \cdot 10^{-2} \cdot C$

Примечания: * – для области концентраций: ClO⁻, ClO₂⁻ и ClO₃⁻ (7·10⁻²-1) мг/л, ClO₄⁻ (5·10⁻¹-2) мг/л, BrO₃⁻, IO₃⁻ и IO₄⁻ (1·10⁻³-1·10⁻²) мг/л; α – доля МГ, деструктивно окисленного оксоформой галогена; β – доля МГ, вступившего в реакцию образования ионного ассоциата с ClO₄⁻-ионами.

Последовательность и условия выполнения аналитических процедур для раздельного фотометрического редокс-определения оксогалогенов приведены в табл. 4. Пояснение к этой таблице следующее.

1. Первоначально определяли содержание ClO₂⁻-ионов. Для построения градуировочной зависимости в герметично закрывающиеся стеклянные бюксы, вместимостью 10-15 мл, помещали 8 мл раствора, содержащего аналит заданной концентрации; затем 2 мл 2.5·10⁻⁴ М раствора МГ и с помощью микродозатора заданное количество раствора HCl для создания необходимого значения pH = 5-6. После тщательного перемешивания оптическую плотность полученных растворов измеряли при оптимальной длине волны (600 нм) относительно контрольной пробы.

2. Изложенные выше процедуры выполняли в среде 1 М H₂SO₄. Далее для установленной ранее концентрации ClO₂⁻-ионов рассчитывали величину α, отвечающую условиям последующего определения ClO⁻-ионов (1 М H₂SO₄). Результаты измерения оптической плотности (670 нм) позволяют рассчитать величину $\sum \alpha = \alpha_{\text{ClO}_2^-} + \alpha_{\text{ClO}^-}$.

3. По значению параметра $\alpha_{\text{ClO}^-} = \sum \alpha - \alpha_{\text{ClO}_2^-}$ вычисляли массовую концентрацию ClO⁻-ионов.

4. В среде 1 М HCl вклад в величину α вносят ClO⁻, ClO₂⁻ и ClO₃⁻-ионы. Поэтому после расчета значения $\sum \alpha$ по разности находили значение α_{ClO₃⁻}, соответствующее только хлорат-ионам.

5. Перхлорат-ионы при pH = 2.5 образуют с катионом МГ ионный ассоциат, поэтому долю МГ, вступившего в реакцию с анионами ClO₄⁻, рассчитывали по формуле $\beta = \Delta A / A_0$, где $\Delta A = A_{\text{асс.}} - A_0$.

6. Наряду с методом «абсолютной градуировки» для повышения избирательности определения бромат-ионов использовали метод добавок. 7-8. В отличие от периодатов для стабилизации оптической плотности реакционной смеси, содержащей иодат-ионы, требуется не менее 5-7 мин с момента начала реакции, что использовано нами для раздельного определения указанных аналитов.

При определении оксоформ галогенов суммарный объем и объемы растворов компонентов реакционных смесей (за исключением кислоты) оставались без изменения. Относительная погрешность при определении одного или двух оксоанионов составляет 5-7 % и не превышает 15 % при последовательном определении 7 оксоанионов.

Таблица 5

Пределы обнаружения и избирательность фотометрического редокс-определения оксоанионов галогенов ($n = 5$; $P = 0.95$)

Оксоанионы	Пределы обнаружения, мг/л	Избирательность *
Хлорит	$3 \cdot 10^{-2}$	ClO^- , ClO_3^- , ClO_4^- , BrO_3^- , IO_3^- , IO_4^- (1:100)
Гипохлорит	$3 \cdot 10^{-2}$	ClO_2^- (1:50), ClO_3^- , ClO_4^- , BrO_3^- , IO_3^- , IO_4^- (1:100)
Хлорат	$5 \cdot 10^{-2}$	ClO^- , ClO_2^- , ClO_4^- , BrO_3^- , IO_3^- , IO_4^- (1:100)
Перхлорат	$3 \cdot 10^{-1}$	ClO^- , ClO_2^- , ClO_3^- , BrO_3^- , IO_3^- , IO_4^- (1:100)
Бромат	$4 \cdot 10^{-4}$	IO_3^- (1:60); ClO^- , ClO_2^- (1:100); ClO_3^- , ClO_4^- , IO_4^- (1:200)
Иодат	$2 \cdot 10^{-4}$	BrO_3^- , ClO^- , ClO_2^- (1:100); ClO_3^- , ClO_4^- , IO_4^- (1:200)
Периодат	$5 \cdot 10^{-4}$	ClO^- , ClO_2^- , ClO_3^- , ClO_4^- , BrO_3^- , IO_3^- (1:100)

Примечание: * – допустимое соотношение по массе для содержаний BrO_3^- , IO_3^- , IO_4^- – $1 \cdot 10^{-3}$ мг/л; для ClO^- , ClO_2^- , ClO_3^- , ClO_4^- – 0.1 мг/л.

Таким образом, избирательность определения окислителей – оксоанионов хлора, брома и иода достигается варьированием кислотности среды, влияющей на значения формальных электродных потенциалов оксоанионов и редокс-индикатора (восстановителя, подвергающегося деструктивному окислению). Немаловажное значение имеет выбор оптимальной длины волны максимума светопоглощения различных форм индикатора (табл. 2), а также использование свойства аддитивности оптической плотности (правило Фирордта). Кроме этого – кинетические особенности редокс-реакций с участием IO_3^- -ионов и образование перхлорат-ионами ионного ассоциата с катионами метиленового голубого.

Установлено, что в кислых растворах МГ ($0.01 \text{ В} < E_{\text{pH}} < 0.54 \text{ В}$) реакционная способность оксогоалогенов изменяется следующим образом. Для оксоформ иода и брома (указаны величины E_{pH} и кислотность среды): IO_3^- (1.4 В; 1 М H_2SO_4) $>$ HIO_4 (1.3 В; 1 М H_2SO_4) \approx BrO_3^- (1.3 В; pH = 2-3); пределы обнаружения (3s-критерий) составляют соответственно, мг/л: $2 \cdot 10^{-4}$; $(4-5) \cdot 10^{-4}$. Для оксоформ хлора: HClO (1.2 В; 1 М H_2SO_4) \approx ClO_2^- (1.3-1.2 В; pH = 5-6) \approx ClO_3^- (1.3 В; 1 М HCl); пределы обнаружения изменяются от $3 \cdot 10^{-2}$ до $5 \cdot 10^{-2}$ мг/л (табл. 5).

Высокая чувствительность рекомендуемого фотометрического редокс-определения оксоанионов галогенов по сравнению с другими фотометрическими способами объясняется тем, что аналитический сигнал обусловлен не образованием устойчивого окрашенного продукта (величина молярного коэффициента светопоглощения которого должна быть достаточно велика), а обесцвечиванием (деструкцией) редокс-индикатора. Иллюстрацией к вышесказанному может служить сопоставление пределов обнаружения

($3 \cdot 10^{-2}$ – $5 \cdot 10^{-2}$) мг/л гипохлорита, хлорита, хлората (деструкция МГ) и перхлората – $3 \cdot 10^{-1}$ мг/л (образование ионного ассоциата).

В предложенном варианте дифференциальной фотометрии ($A_{\text{исс.}} < A_0$) необходимо фиксировать незначительное уменьшение оптической плотности испытуемого раствора по сравнению с контрольной пробой. Поэтому большое значение имеет стабильность показаний спектрофотометра, главным образом за счет уменьшения флуктуаций фонового сигнала. Это условие можно выполнить, минимизировав аппаратную погрешность, улучшив стабилизацию напряжения в блоке питания прибора.

Нами получены следующие характеристики: величина доверительного интервала при изменении сигнала фона (в ед. оптической плотности) при $n = 10$ и $P = 0.95$ составила $\Delta A = 0.002$. Стандартное отклонение среднего: $S_A = 8.8 \cdot 10^{-4}$ ед. А. Кроме этого, необходимо исключить методологические «промахи», связанные с несовпадением модели анализа с реальным аналитическим процессом, то есть получить стабильный «отклик» редокс-индикатора на воздействие окислителя (оксогоалогена) в хорошо воспроизводимых условиях эксперимента.

Предельные возможности рекомендуемого способа фотометрического редокс-определения оксоформ галогенов с метиленовым голубым превосходят известные фотометрические методики.

Выводы

Найдены оптимальные условия (концентрации реагентов, кислотность среды, аналитические длины волн) фотометрического избирательного редокс-определения оксоформ хлора, брома и иода. Относительная погрешность определений варьи-

руется от 5 до 15 % в зависимости от числа определяемых оксоанионов в анализируемой пробе.

Рассчитаны уравнения градуировочных зависимостей. Пределы обнаружения аналитов составляют, мг/л: ClO^- и ClO_2^- ($3 \cdot 10^{-2}$); ClO_3^- ($5 \cdot 10^{-2}$); ClO_4^- ($3 \cdot 10^{-1}$); BrO_3^- ($4 \cdot 10^{-4}$); IO_3^- ($2 \cdot 10^{-4}$) и IO_4^- ($5 \cdot 10^{-4}$).

ЛИТЕРАТУРА

1. Индикаторы / Под. ред. Э.Бишоп. Т. 2. М.: Мир, 1976. 446 с.
2. Марченко З., Бальцежак М. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе. М.: Бином, 2007. 711 с.
3. Объемный анализ. Т. III. Практическая часть. Методы окисления-восстановления. / И.М. Кольтоф [и др.]. М.: Госуд. научно-техн. изд-во химической литературы, 1961. 840 с.
4. Коренман И.М. Органические реактивы в неорганическом анализе. Справочник. М.: Химия, 1980. 448 с.
5. Турьян Я.И. Окислительно-восстановительные реакции и потенциалы в аналитической химии. М.: Химия, 1989. 248 с.
6. Kinetic and mechanism of a fast leuco-methylene blue oxidation by copper(II) –halide species in acidic aqueous media / O. Impert [et al.] // *Dalton Trans.* 2003. № 3. P. 348-353.
7. Sohrabnezhad Sh. Study of catalytic reduction and photodegradation of methylene blue by heterogeneous catalyst // *Spectrochimica Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2011. V. 81, № 1. P. 228-235.
8. Субботина И.Н. Деструкция органических красителей различных классов в водных растворах под действием диафрагменного, торцевого разрядов и озона: дис. ... к.х.н. Иваново, 2013. 116 с.
9. Балькин В.П., Ефремова О.А., Булатов А.В. Адсорбция метиленового синего и метиленового желтого на углеродной поверхности // *Вестник Челябинского государственного университета. Серия 4. Химия*. 2004. № 1. С. 46-54.
10. Hang P.T., Bringley G.W. Methylene blue absorption by clay minerals. Determination of surface areas and cation exchange capacities (clay-organic studies XVIII) // *Clays and Clay Minerals*. 1970. V. 18, № 4. P. 203-212.
11. Теоретическое обоснование и исследование избирательности фотометрического определения оксоанионов хлора с использованием редокс-индикаторов / Е.В. Елипашева [и др.] // *Аналитика и контроль*. 2012. Т. 16, № 1. С. 75-83.

REFERENCES

1. Bishop E. *Indikatory* T. 2 [Indicators Vol. 2.]. Moscow, Mir, 1976. 446 p. (in Russian).
2. Marchenko Z., Bal'tsezhak M. *Metody spektrofotometrii v UF i vidimoi oblastiakh v neorganicheskom analize* [Methods of spectrophotometry in the UV and visible regions in inorganic analysis]. Moscow, Binom, 2007. 711 p. (in Russian).
3. Kol'tgof I.M., Belcher Z., Stenger V.A., Matsuiama Dzh. *Ob'emnyi analiz. T. III. Prakticheskaya chast'. Metody okisleniya-vosstanovleniya* [Volumetric analysis. Vol. III. The practical part. Methods of oxidation-reduction, Moscow: Gosud. nauchno-tekhn. izd-vo khimicheskoi literatury, 1961. 840 p. (in Russian).
4. Korenman I.M. *Organicheskie reaktivy v neorganicheskom analize. Spravochnik* [Organic reagents in inorganic analysis. The Handbook]. Moscow, Khimia Publ., 1980. 448 p. (in Russian).
5. Tur'ian Ia.I. *Okislitel'no-vosstanovitel'nye reaktsii i potentsialy v analiticheskoi khimii* [Redox reactions and potentials in analytical chemistry]. Moscow, Khimia Publ., 1989. 248 p. (in Russian).
6. Impert O., Katafias A., Kita P., Mill A., Pictkiemicz-Graczyk A., Wrzeszcz G. Kinetic and mechanism of a fast leuco-methylene blue oxidation by copper(II) –halide species in acidic aqueous media. *Dalton Trans.* 2003, no. 3, pp. 348-353. doi:10.1039/b205786g.
7. Sohrabnezhad Sh. Study of catalytic reduction and photodegradation of methylene blue by heterogeneous catalyst. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2011, vol. 81, no. 1, pp. 228-235. doi:10.1016/j.saa.2011.05.109.
8. Subbotina I.N. *Destruktsiia organicheskikh krasitelei razlichnykh klassov v vodnykh rastvorakh pod deistviem difragmennogo, tortseвого razriadov i ozona*. Diss. kand. khim. nauk [The decomposition of organic dyes of different classes in aqueous solutions under the action of the diaphragm, the end of discharge and ozone. Caen. chem. sci. diss.]. Ivanovo, 2013. 116 p. (in Russian).
9. Balykin V.P., Efremova O.A., Bulatov A.V. [Adsorption of methylene blue and methylene yellow on the carbon surface]. *Vestnik Cheliabinskogo gosuniversiteta. Seriya 4. Khimiia*. [Bulletin of the Chelyabinsk state University. Series 4. Chemistry], 2004, no. 1, pp. 46-54. (in Russian).
10. Hang P.T., Bringley G.W. Methylene blue absorption by clay minerals. Determination of surface areas and cation exchange capacities (clay-organic studies XVIII). *Clays and Clay Minerals*, 1970, vol. 18, no. 4, pp. 203-212.
11. Elipasheva E.V., Naianova E.V., Kulikov P.N., Sergeev G.M., Sergeeva V.P. [Theoretical assumptions and research selectivity of photometric selective determination of chlorine oxoanions using redox indicator]. *Analitika i kontrol'* [Analysis and control], 2012, vol.16, no. 1, pp. 75-83 (in Russian).